Über das dielektrische Verhalten von Ampholyten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Erwin Horn

aus Harburg (Elbe)

Marburg 1928

Als Dissertation angenommen am 13. Dezember 1927.
Berichterstatter: Prof. Dr. A. Thiel.
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1927.
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Sachlage und Problemstellung 5

II. Beschreibung der Apparatur 12

a) Der Sendekreis 14

b) Der Resonanz- und der Detektorkreis 16

III. Ergebnisse der Messungen 17

IV. Besprechung der Meßresultate 39

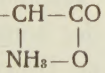
V. Theoretische Folgerungen 41

VI. Zusammenfassung 43

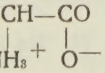
I. Sachlage und Problemstellung.

Substanzen, die gleichzeitig als Säure und Base fungieren können, werden als amphotere Elektrolyte bezeichnet. Während das amphotere Verhalten gewisser Metallhydroxyde auf einen und denselben Komplex zurückzuführen ist, beruht die Ampholytnatur organischer Verbindungen auf dem gleichzeitigen Vorhandensein einer sauren und einer basischen Gruppe in derselben Molekel. Der letztgenannte Typus, vertreten durch die Aminosäuren, besitzt insofern besonderes Interesse, als in seinen Lösungen Zwitterionen, d. h. Molekeln, die gleichzeitig eine positive und eine negative Ladung tragen, vorhanden sind. Auf die Existenz dieser Zwitterionen kann man aus dem chemischen und physikalisch-chemischen Verhalten der Aminosäuren schließen.

Für die α-Amino-karbonsäuren hat schon Erlenmeyer[1] eine Ringformel angenommen, da sich in ihren Molekeln an zwei benachbarten C-Atomen eine —COOH— und —NH_2— Gruppe befinden, und deshalb die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Aminsalzes besteht. Die Erlenmeyer'sche Konstitionsformel



stellt ein „inneres Salz" dar. In wässeriger Lösung ist nun dieses „innere Salz" wie jedes Salz dissoziiert. Infolge der gleichzeitigen Dissoziation der sauren und basischen Gruppe entstehen nun Jonen von der Form



die nach Küster[2] als Zwitterionen bezeichnet werden.

1) E. Erlenmeyer u. O. Sigel, A. **176**, 349 (1875).
2) F. W. Küster, Z. f. anorg. Ch. **13**, 136 (1897).

Aus dem Verhalten der aliphatischen Aminosäuren gegen Senföle schließen auch Marckwald und Mitarbeiter[1] auf eine ringförmige Konstitution. Während sich primäre Amine leicht und glatt mit Senfölen umsetzen, ist dies bei den Aminosäuren nicht der Fall. Erst in alkalischer Lösung setzt die Reaktion ein. Dieses Verhalten der Aminosäuren zeigt ganz klar, daß sie in wässeriger Lösung keine freie —NH_2— Gruppe enthalten. Marckwald schließt deshalb auf eine Ringformel, die identisch ist mit der Zwitterionform. Aus dem Zwitterion bildet sich in alkalischer Lösung das Anion

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^-$$

mit freier —NH_2— Gruppe, das dann mit dem Senföl reagieren kann.

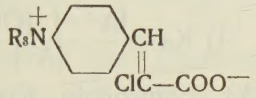
Ebenso wie gegen Senföle verhalten sich die Aminosäuren auch gegen Formaldehyd.[2]

Dieselben Verhältnisse liegen auch bei der Acetylierung der Sulfanilsäure vor. Wie Nietzki und Benckiser[3] festgestellt haben, gelingt die Acetylierung des Na-Salzes der Sulfanilsäure leicht durch Essigsäureanhydrid, während sich die freie Säure nicht in die Acetylverbindung überführen läßt. Das ist ein Zeichen dafür, daß in der Sulfanilsäure die —NH_2—Gruppe nicht intakt ist.

Aus konstitutiven Widersprüchen bei den Betaïnen der aromatischen Aminosäuren folgert auch Pfeiffer[4] die Zwitterionennatur dieser Verbindungen. Die Betaïne ordnen sich nicht in die Reihe der sonst gültigen Gesetze der Ringschließung ein. p- und m- Brücken, die sonst nicht im Benzolkern auftreten, sind bei den Betaïnen vorhanden. Die Annahme von Zwitterionen hebt alle Widersprüche auf. Gleichzeitig wird man so auch der bekannten Salznatur dieser Verbindungen gerecht. Pfeiffer[5] hat seine Ansicht

1) W. Marckwald, M. Neumark u. R. Stelzner. B. **24**, 3279 (1891).
2) S. P. L. Sörensen, Biochem. Z. **7**, 43 (1907).
3) R. Nietzki u. Th. Benckiser, B. **17**, 707 (1884).
4) P. Pfeiffer, B. **55**, 1762 (1922).
5) P. Pfeiffer u. G. Häfelin, B. **55**, 1769 (1922).

noch durch das Experiment erhärtet. Folgendes Betaïn der Trans-Zimtsäurereihe, bei dem ein Ringschluß unmöglich ist, wurde hergestellt:



Nicht unerwähnt lassen möchte ich, daß schon Bredig[1] die Zwitterionennatur des Betaïns erkannt hat.

Eine ausgezeichnete Beweisführung, die die Hauptstütze für die Existenz der Zwitterionen bildet, stammt von Bjerrum[2]. Die Dissoziationskonstanten der Aminosäuren sind früher berechnet worden unter der Annahme, daß in wässeriger Lösung vorhanden sind 1. das Kation $^{+}NH_3 . R . COOH$, 2. die ungeladene Molekel $NH_2 . R . COOH$ und 3. das Anion $NH_2 . R . COO^{-}$. Das Mengenverhältnis dieser drei Formen ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung. Die Säuredissoziationskonstante k_a und die Basendissoziationskonstante k_b sind dann durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$1)\ k_a = \frac{[A^{-}] . [H^{+}]}{[A]} \qquad 2)\ k_b = \frac{[A^{+}] . [OH^{-}]}{[A]} .$$

$[A^{+}]$, $[A]$ und $[A^{-}]$ bedeuten die Konzentration des Kations, der undissoziierten Molekel und des Anions. Die so berechneten k_a- und k_b-Werte weichen um Zehnerpotenzen von den nach der Konstitution zu erwartenden ab. Nur für die o-, m- und p-Aminobenzoesäure ergibt sich die richtige Größenordnung. Nimmt man nun, wie es Bjerrum getan hat, in der wässerigen Lösung einer Aminosäure statt der undissoziierten Molekel das Zwitterion $^{+}NH_3 . R . COO^{-}$ an, so ergibt sich ein ganz anderes Bild. $[A^{+-}]$ soll im folgenden die Konzentration des Zwitterions bedeuten. Aus der Gleichung $^{+}NH_3 . R . COOH = {}^{+}NH_3 . R . COO^{-} + H^{+}$ ergibt sich für die Säuerdissoziationskonstante K_S

$$3)\ K_S = \frac{[A^{+-}] . [H^{+}]}{[A^{+}]} .$$

---

1) G. Bredig, Z. f. phys. Ch. 13, 323 (1894).
2) N. Bjerrum, Z. f. phys. Ch. **104**, 147 (1923).

Aus der entsprechenden Dissoziationsgleichung für die Aminogruppe $NH_2 . R . COO^- + H_2O = {}^+NH_3 . R . COO^- + OH^-$ folgt für die Basendissoziationskonstante K_B

$$4)\ K_B = \frac{[A^{+-}] . [OH^-]}{[A^-]} .$$

Da dem [A] hier $[A^{+-}]$ entspricht, kann man aus den alten k_a- und k_b-Werten K_S und K_B berechnen, indem man für $[A^{+-}]$ in (3) bzw. (4) den Wert für [A] aus (2): $[A] = \frac{[A^+] . [OH^-]}{k_b}$ bzw. (1): $[A] = \frac{[A^-] . [H^+]}{k_a}$ einsetzt und für $[H^+] . [OH^-]$ die Kontante K_{H_2O} einführt. Man erhält dann

$$5)\ K_S = \frac{K_{H_2O}}{k_b} \quad \text{und} \quad 6)\ K_B = \frac{K_{H_2O}}{k_a} .$$

K_s ist also identisch mit der Hydrolysenkonstante, die der alten Basenkonstante k_b entspricht, und K_B stellt die Hydrolysenkonstante für die alte Säurekonstante k_a da. Für die K_S- und K_B-Werte erhält man nun im Gegensatze zu den k_a- und k_b-Werten sehr plausible Größen, die in guter Übereinstimmung mit den Strukturformeln stehen. Der Schluß ist also berechtigt, daß die Aminosäuren hauptsächlich als Zwitterionen in Lösung vorhanden sind. Nur bei den Aminobenzoesäuren, die verständliche k_a- und k_b-Werte als auch K_S- und K_B-Werte aufweisen, müssen wir annehmen, daß sowohl undissoziierte Molekeln als auch Zwitterionen in vergleichbaren Mengen in Lösung vorhanden sind.

Die für k_a, k_b, K_S und K_B gefundenen Gleichungen können wir noch etwas anders formulieren, wenn wir das gleichzeitige Vorhandensein von undissoziierten Molekeln und Zwitterionen annehmen. Wir erhalten dann

$$7)\ k'_a = \frac{[A^-] . [H^+]}{[A + A^{+-}]} \qquad 8)\ k'_b = \frac{[A^+] . [OH^-]}{[A + A^{+-}]}$$

$$9)\ K'_S = \frac{[A + A^{+-}] . [H^+]}{[A^+]} \qquad 10)\ K'_B = \frac{[A + A^{+-}] . [OH^-]}{[A^-]} .$$

Lösen wir die rechte Seite der Gleichungen (9) und (10) in zwei Summanden auf, so ergibt sich folgendes:

$$11)\quad K'_S = \frac{[A^{+-}] \cdot [H^+]}{[A^+]} + \frac{[A] \cdot [H^+]}{[A^+]} = K_S + \frac{K_{H_2O}}{k_b}$$

$$12)\quad K'_B = \frac{[A^{+-}] \cdot [OH^-]}{[A^-]} + \frac{[A] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = K_B + \frac{K_{H_2O}}{k_a}.$$

K'_S stellt also die Summe einer Dissoziationskonstante der Säure $^+NH_3 . R . COOH$ und einer Hydrolysenkonstante der Salze des Amins $NH_2 . R . COOH$ dar, und K'_B setzt sich aus der Dissoziationskonstante des Amins $NH_2 . R . COO^-$ und der Hydrolysenkonstante der Salze der Säure $^+NH_3 . R . COOH$ zusammen. Bei den Aminosäuren der aliphatischen Reihe sind K'_S und K'_B die reinen Säure- und Basenkonstanten, da hier die Hydrolysenkonstante zu vernachlässigen ist. Liegt der umgekehrte Fall vor, wie z. B. bei den Aminophenolen, braucht also die Dissoziationskonstante gegenüber der Hydrolysenkonstante nicht berücksichtigt zu werden, so resultiert K'_S bezw. K'_B als reine Hydrolysenkonstante der NH_2- bzw. Phenolgruppe. Wenn schließlich die Werte für die Dissoziations- und Hydrolysenkonstante in derselben Größenordnung liegen, wie z. B. bei den aromatischen Aminosäuren, so ist es nicht möglich, aus K'_S und K'_B die saure Natur der $-COOH$-Gruppe und die basische der $-NH_2$-Gruppe gesondert herauszulesen.

Bjerrum hat nun noch gezeigt, wie man auf rechnerischem und auf experimentellem Wege das Verhältnis $\frac{[A^{+-}]}{[A]}$ bestimmen kann. Der erstere Weg hat zu dem Ergebnis geführt, daß die aliphatischen Aminosäuren in wässeriger Lösung zu mehr als 99,5 % als Zwitterionen vorhanden sind. Bei den aromatischen Aminokarbonsäuren können die Zwitterionen in Mengen zwischen 10 % und 90 % anwesend sein. Die Aminobenzolsulfosäuren sind fast ausschließlich in der Zwitterionform vorhanden.

Von den experimentellen Wegen will ich nur kurz den der Löslichkeitsbeeinflussung durch Neutralsalzzusatz erwähnen. Die Aktivität der Zwitterionen wird nämlich durch Zusatz von Neutralsalz verringert, analog wie bei Salzen ohne gemeinschaftliche Jonen, und die Löslichkeit deshalb erhöht. Während Bjerrum dies an einigen Beispielen bestätigen

konnte, kommen andere Forscher (Pfeiffer,[1] v. Euler[2] u. a.) zu teilweise entgegengesetzten experimentellen Ergebnissen. Eine eindeutige Beziehung zwischen Löslichkeitsbeeinflussung und Zwitterionennatur ist nicht zu erkennen; denn Neutralsalze wirken bald löslichkeitserhöhend bald im umgekehrten Sinne, ohne Rücksicht auf Größe und Bau der Molekeln.

Um die Konstitution der Aminosäuren aufzuklären, haben Ley[3] und seine Schüler mit Erfolg den spektroskopischen Weg eingeschlagen. Während bei einer großen Reihe untersuchter aliphatischer und aromatischer Karbonsäuren die Salzbildung mit einem hypsochromatischen Effekt verbunden ist, tritt bei Aminosäuren ein bathochromatischer Effekt auf. Das ist leicht erklärlich. Wir brauchen uns nur klarzumachen, wie sich undissoziierte Molekel $NH_2.R.COOH$ (I), Zwitterion $^+NH_3.R.COO^-$ (II), Anion $NH_2.R.COO^-$ (III) und Kation $^+NH_3.R.COOH$ (IV) optisch verhalten werden. Die Absorption von I und II wird sehr verschieden sein, da in II die NH_2-Gruppe durch Salzbildung ausgeschaltet ist. II wird ähnlich absorbieren wie die Stammsäure R.COOH bzw. ihr Jon $R.COO^-$; ebenso wird sich IV verhalten. Die Absorption von III ist gegenüber I etwas nach kurzen Wellen verschoben. Sind also in einer Lösung vorwiegend Zwitterionen vorhanden, so wird die Absorption durch Salzbildung, infolge der optischen Auswirkung der NH_2-Gruppe, eine bedeutende Verschiebung nach langen Wellen erfahren; überwiegen die undissoziierten Molekeln, so muß bei der Salzbildung die Absorption wie bei den nichtamidierten Karbonsäuren nach kurzen Wellen verschoben werden. Dies ist von Ley und Mitarbeitern experimentell bestätigt worden. Von den aliphatischen Aminosäuren wurde die Piperido-essigsäure untersucht, da sie noch gerade im äußersten ultravioletten Spektralgebiet absorbiert. Der zu erwartende bathochromatische Effekt bei der Salzbildung

1) P. Pfeiffer u. J. Würgler, Z. f. physiol. Ch. **97**, 125 (1916); P. Pfeiffer, Z. f. angew. Ch. **36**, 138 (1923).

2) H. v. Euler u. K. Rudberg, Z. f. anorg. Ch. **145**, 58 (1925).

3) H. Ley u. F. H. Zschacke, B. **57**, 1700 (1924); H. Ley u. H. Hünecke, B. **59**, 510 (1926); H. Hünecke, B. **60**, 1451 (1927).

wurde einwandfrei festgestellt. Die ziemlich genaue Uebereinstimmung der Absorptionskurven für Piperido-essigsäure und für Na-acetat zeigt ganz deutlich, daß in der Piperido-essigsäure die Gruppe $C_5 H_{10} N$— ihre optische Wirkung nicht hat entfalten können, und daß sie deshalb auch garnicht als solche vorliegt. Erst in alkalischer Lösung kann sie sich optisch auswirken. Der optische Befund spricht also dafür, daß in der wässerigen Lösung der Piperido-essigsäure die Zwitterionen vorherrschen. Ohne Bedenken kann man dieses Ergebnis auch auf die anderen Aminosäuren der Fettreihe übertragen.

Ley und Hünecke haben ihre Untersuchungen auch noch auf die aromatischen Aminosäuren ausgedehnt. Benzbetaïn (Trimethyl-amino-benzoesäure), das nur in der Zwitterionform vorkommen kann, zeigt fast die gleiche Absorption wie die Benzoesäure. Die o-Dimethyl-amido-benzoesäure erleidet beim Uebergang in das Na-Salz eine starke Verschiebung der Absorption nach dem roten Spektralgebiet. Beide Beispiele sprechen für das Vorhandensein von Zwitterionen. Sehr interessant ist das optische Verhalten der o-Aminobenzoesäure und ihres Na-Salzes. In diesem Falle tritt nämlich bei der Salzbildung eine Verschiebung nach kürzeren Wellen ein. Es entspricht dies dem Verhalten der aromatischen Karbonsäuren. In der wässerigen Lösung der Aminobenzoesäure sind also vorwiegend undissoziierte Molekeln vorhanden. Dieses Ergebnis stellt eine glänzende Bestätigung der Bjerrum'schen Anschauungen da.

Auf eine ganz andere Art und Weise hat Blüh[1] die Existenz der Zwitterionen zu beweisen versucht. Er faßt sie als Dipole mit großem elektrischen Moment auf und erwartet von ihnen, daß sie in einer Lösung die Dielektrizitätskonstante[2] des Lösungsmittels erhöhen. Messungen der DK wässeriger Lösungen von Sulfanilsäure, o- und p-Aminobenzoesäure und Hippursäure ergaben auch Erhöhungen der DK über den Wasserwert. Auch Helianthin soll dasselbe Resultat zeigen. Es war aber nicht das Helianthin,

1) O. Blüh, Z. f. phys. Ch. **106**, 341 (1923).
2) Im folgenden abgekürzt durch DK oder ε.

die p-Dimethyl-amido-azobenzol-p'-sulfosäure, sondern, wie Thiel und Daßler[1] nachgewiesen haben, das Methylorange, das entsprechende Na-Salz, das Blüh gemessen hatte. Bei Methylorange kann man nun die Erhöhungen der DK nicht gut auf die Zwitterionen zurückführen, da in der wässerigen Lösung kaum Zwitterionen vorhanden sind. Für Methylorange sollte man eigentlich Erniedrigungen der DK erwarten, wie sie sonst bei Salzen gefunden worden sind.

Dieses merkwürdige Verhalten von Methylorange gab mit den Anstoß zu vorliegender Arbeit. In der Hauptsache handelte es sich um die Frage, ob der von Blüh entwickelte Gedankengang, daß die Zwitterionen ein großes Dipolmoment besitzen und ihre Lösungen deshalb Erhöhungen der DK des Lösungsmittels ergeben, richtig ist, und inwieweit man überhaupt aus dem dielektrischen Verhalten einer Lösung irgendwelche Schlüsse auf das Dipolmoment der gelösten Substanz ziehen kann.

II. Beschreibung der Apparatur.

Blüh hat seine Messungen nach der bekannten zweiten Drudeschen Methode vorgenommen. Im Prinzip kann man nach dieser Methode Substanzen beliebig hoher Leitfähigkeit untersuchen. Die Einstellung auf Resonanz wird aber mit zunehmender Absorption so unsicher, daß man nichts Bestimmtes mehr über die DK aussagen kann. Aus diesem Grunde sind auch die nach dieser Methode ausgeführten DK-Messungen starker Elektrolyte voller Widersprüche. Nach einigen orientierenden Versuchen gab ich die Drudesche Methode infolge ungenügender Genauigkeit auf und machte mich an die Ausarbeitung einer Resonanzmethode, die an Stelle gedämpfter ungedämpfte Schwingungen verwendet, da sich diese bei Verwendung von Elektronenröhren mit völliger Konstanz der Frequenz erzeugen lassen. Das Prinzip der Methode ist folgendes. Lasse ich die von einem Sender ausgestrahlten hochfrequen-

1) A. Thiel u. A. Daßler, Z. f. phys. Ch. **108**, 298 (1923).

ten Schwingungen auf einen aus Kapazität und Selbstinduktion bestehenden Schwingungskreis einwirken, so kann ich durch Verändern der Kapazität des letztgenannten Kreises, der Resonanzkreis heißen möge, diesen auf den Sender abstimmen, d. h. auf Resonanz einstellen. Schalte ich nun parallel zu dem Kondensator des Resonanzkreises noch einen Kondensator, den ich mit Flüssigkeiten bekannter DK fülle, so erhalte ich im Resonanzfalle jedes Mal eine bestimmte Stellung des ersten Kondensators. Trage ich dann die Kondensatorablesungen in Abhängigkeit von der DK der verwandten Flüssigkeiten in einem Koordinatensystem auf, so erhalte ich die Eichkurve des Kondensators. Beschicke ich nun den Flüssigkeitskondensator mit irgend einer Flüssigkeit unbekannter DK, so brauche ich nur auf Resonanz einzustellen und nachzusehen, welcher DK-Wert der Eichkurve der abgelesenen Kondensatorstellung entspricht.

Als ich noch mit Vorarbeiten beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Walden, Ulich und Werner,[1] die nach demselben Prinzip eine Methode zur Bestimmung der DK von Elektrolytlösungen ausgearbeitet haben. Die Erfahrungen, die in dieser Arbeit hinsichtlich der Apparatur niedergelegt sind, konnte ich mir deshalb zu Nutze machen. Eine große Reihe von Schwierigkeiten war aber trotzdem noch zu überwinden.

Fig. 1 gibt ein rein schematisches Bild der Apparatur. S stellt den Sendekreis, der induktiv mit dem Resonanzkreise R gekoppelt ist, dar. F ist der Flüssigkeits- und M der Meßkondensator. Mit R ist der Detektorkeis D induktiv gekoppelt. V bedeutet ein Vakuumthermoelement und G ein Galvanometer.

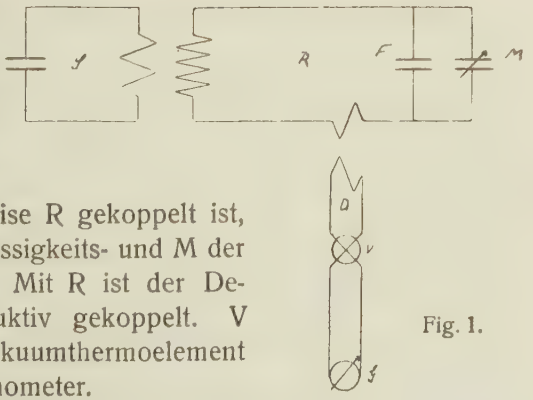


Fig. 1.

1) P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, Z. f. phys. Ch. **115**, 177 (1925).

a) Der Sendekreis.

Da man durch Erhöhen der Frequenz den ungünstigen Einfluß der Leitfähigkeit bis zu einem gewissen Grade unterdrücken kann, ist es vorteilhaft, mit möglichst kurzen Wellen zu arbeiten. Nach einer von Eccles und Jordan[1] angegebenen Gegentaktschaltung habe ich einen Sender gebaut, der Schwingungen von der Wellenlänge $\lambda = 5$ m erzeugte. Fig. 2 gibt die Schaltungsskizze wieder.

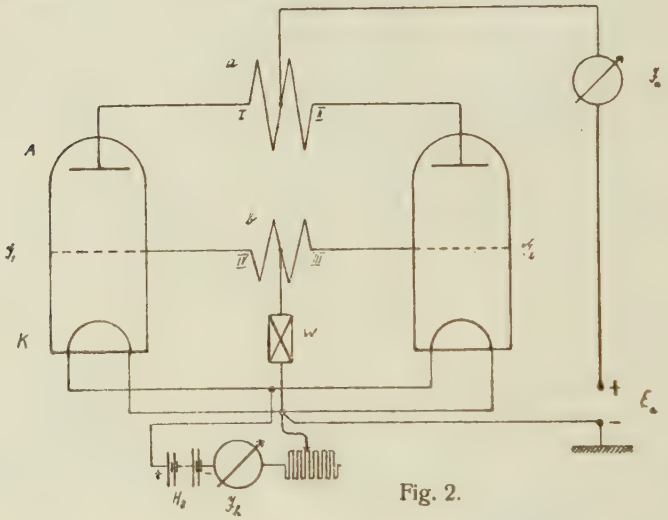


Fig. 2.

Zur Erzeugung der Schwingungen wurden zwei Röhren, Type R. S. 55/I der Telefunken A.-G., verwendet. Sie werden so in den Schwingungskreis eingeschaltet, daß ihre Eigenkapazitäten zwischen Gitter und Anode in Serie geschaltet sind, und somit die Gesamtkapazität des Schwingungskreises gleich der halben Kapazität einer Röhre ist. Die Selbstinduktion besteht aus einer Kupferdrahtspule (a) von zwei Windungen von 11 cm ⌀, die zwischen den beiden Anoden (A) liegt. Gemäß der Thomsonschen Formel $\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L.C}}$ sind für hohe Frequenzen (ν) nur sehr kleine Werte von Kapazität (C) und Selbstinduktion (L) erforderlich.

1) Eccles u. Jordan, Electrician 83, 299 (1919).

Induktiv gekoppelt ist mit a die Kupferdrahtspule b von zwei Windungen von 5 cm ⌀, deren Enden zu den Gittern (G) der beiden Röhren führen. Der Wicklungssinn der Spule b ist entgegengesetzt der von a. Die Anodenspannung Ea wird in der Mitte der Spule a zugeführt. Die Mitte der Spule b ist über einen Silitwiderstand von 1000 Ohm mit den Kathoden (K) verbunden. Durch die symmetrische Leitungsführung wird erreicht, daß weder in der Zuführung zum Anodenkreis noch in der zum Gitterkreis Hochfrequenzströme fließen, da in der Mitte beider Spulen Knoten der Wechselspannung liegen. Die Zuführungsdrähte sind deshalb nicht von störendem Einfluß auf die Abstimmung der Kreise.

Die Konstanz der erzeugten Wellen hängt sehr stark von der genauen Innehaltung der Heizstromstärke und der Anodenspannung ab. Als Heizbatterie wurde eine 12 Volt-Batterie von über 100 Amp.-Stdn. Kapazität benutzt. Der Heizstrom betrug 4,6 A. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, waren die beiden Kathoden parallel geschaltet. Für die Anodenspannung waren 440 V erforderlich. Zuerst wurde die Spannung zwischen den beiden Außenleitern der städtischen Leitung benutzt. Störungen und Schwankungen im Ortsnetz führten mich aber nach einiger Zeit zur Verwendung einer Hochspannungsbatterie von 440 V. Der negative Pol dieser Batterie, die, wie überhaupt die ganze Apparatur, bestens isoliert aufgestellt war, wurde geerdet. Nicht eingezeichnet sind in Fig. 2 je ein Voltmeter für Heiz- und Anodenspannung und je ein dünnes Nickeldrähtchen vor den Eintrittsstellen der Anodenspannung in die Apparatur zur Sicherung gegen etwaigen Kurzschluß. Das Milli-amperemeter Ja zeigte den Emissionsstrom an. Er betrug 6 m A.

Die Wellenlänge des Senders wurde mittels eines induktiv gekoppelten Lecherschen Paralleldrahtsystems gemessen. Ein auf die Drahtleitung gehängtes 4 V-Lämpchen leuchtet an den Spannungsbäuchen hell auf. Der Abstand zwischen zwei Stellen hellen Aufleuchtens beträgt $\frac{\lambda}{2}$. Der Sender wurde auf die Welle $\lambda = 5$ m eingestellt.

b) Der Resonanz- und der Detektorkreis.

Der Resonanzkreis war induktiv mit dem Sender gekoppelt. Über der Anodenspule des Senders befand sich in einem Abstande von 19 cm eine aus vier Windungen von 11 cm ⌀ bestehende Spule, deren beide Enden in ein 1,35 m langes Paralleldrahtsystem ausliefen und zu den beiden parallel geschalteten Kondensatoren führten. Der Meßkondensator entsprach dem von Walden[1] usw. verwandten. Zwischen zwei feststehenden Kondensatorplatten von $2 \times 1{,}5$ cm, die sich in einigen mm Entfernung gegenüberstehen, befindet sich ein verschiebbares Glasplättchen von 0,8 mm Dicke, das in ein T-förmiges Messingstück eingekittet ist. Dieses gleitet in einer entsprechenden Aussparung eines Hartgummiblocks. Eine Schraubenspindel von 1 mm Ganghöhe bewegt das Messingstück und damit das Glasplättchen vorwärts. Sie trägt eine in 100 Teile (1 Teilstrich $= {}^1/_{100}$ mm) geteilte Trommel. Die ganzen Umdrehungen werden an einem Millimetermaßstabe abgelesen. Zur Ausschaltung der kapazitiven Einflüße des Experimentierenden wurde der Kondensator mit Hilfe einer Stange aus einer Entfernung von 2 m bedient. Auch der von Walden[2] usw. benutzte Flüssigkeitskondensator diente mir als Vorbild (s. Fig. 3). Die Einschmelzstellen der beiden Platindrähte liegen über dem Flüssigkeitsspiegel. Die Platindrähte sind genügend weit von der Glaswand entfernt, um das Klettern der Flüssigkeit auf ein Minimum herabzudrücken. Der Flüssigkeitskondensator ist tunlichst oft mit Chromsäure zu reinigen, um mit einer möglichst gleichartigen Benetzung und damit gleichen Flüssigkeitshöhe rechnen zu können.

Fig. 3.

Zur Temperaturkontrolle wurde noch ein Thermometer eingeschliffen. Die Menge der jeweils eingefüllten Flüssigkeit betrug 7,5 ccm. Sie wurde mittels einer Pipette eingebracht. Die Messungen wurden bei $20^0 + 0{,}1^0$ ausgeführt. Die Temperaturkonstanz wurde durch Konstanthalten der Zimmertemperatur erzielt.

1) loc. cit. S. 186.
2) Z. f. phys. Ch. **116**, 275 (1925), Fig. 9.

Schließlich wäre noch der Detektorkreis zu besprechen. Wie aus der schematischen Fig. 1 ersichtlich, war der eine der Paralleldrähte des Resonanzkreises an einer Stelle ringförmig gestaltet. Induktiv, in einem festen Abstande von 3 cm, war damit ein gleicher Drahtring gekoppelt, dessen Enden zu einem Vakuumthermoelement und dann über eine verdrillte Leitung zu einem empfindlichen Spiegelgalvanometer führten. Das Thermoelement ist ein birnenförmiges, evakuiertes Glasgefäß, in das ein Thermokreuz aus Eisen-Konstantan eingeschmolzen ist. Die aufgenommenen Schwingungen erzeugen in ihm einen Thermostrom, der von dem Galvanometer angezeigt wird. Im Resonanzfalle zeigt das Galvanometer einen maximalen Ausschlag an. Zur Ablesung des Galvanometers wurde die sehr genaue Kollimatorablesung benutzt. Im Galvanometerkreis lag noch ein regulierbarer Widerstand.

Mit der beschriebenen Apparatur läßt sich bis zur Leitfähigkeit $\sim 10^{-4}$ Ohm^{-1} cm^{-1} eine Genauigkeit der DK-Messungen von 1—2 ‰ erzielen.

III. Ergebnisse der Messungen.

Zunächst mußte der Meßkondensator mit Flüssigkeiten bekannter DK geeicht werden. Da ich die DK wässeriger Lösungen bestimmen wollte, kamen nur solche Eichflüssigkeiten in Frage, deren DK in der Nähe des Wasserwertes lag. Es wurden deshalb Wasser[1] und Aceton-[2] Wassergemische benutzt. Der DK-Wert für Wasser beträgt für $t = 20^0$ 80,50.[3] Die DK von Aceton-Wassergemischen ist von Drude[4] bestimmt worden. Aus der von ihm gefundenen Kurve, die die Abhängigkeit der DK des Gemisches von den Gewichtsprozenten Aceton des Gemisches wiedergibt, habe ich folgende drei Werte entnommen (Tabelle 1):

1) aqua destillata.
2) Aceton aus der Bisulfitverbindung (Kahlbaum).
3) P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, Z. f. phys. Ch. **116**, 261 (1925).
4) P. Drude, Z. f. phys. Ch. **23**, 314 (1897).

Tabelle 1.

	p	ε 19°	ε 20°
E I	20%	70,00	69,65
E II	15%	73,00	72,635
E III	10%	76,00	75,62

E I, E II und E III bezeichnen die drei verschiedenen Gemische, p bedeutet Gewichtsprozente Aceton, ε 19° bezw. ε 20° sind die DK-Werte für $t = 19°$ bezw. $t = 20°$. Die Werte für ε 20° können aus ε 19° berechnet werden, da die prozentische Abnahme von ε 19° mit steigender Temperatur bekannt ist. Nach Drude[1] beträgt $\Delta\varepsilon = -0{,}5\,\%$ für ein Grad Temperaturzuwachs.

Der Gang der Messungen gestaltete sich folgendermaßen. Nach Einschaltung des Senders wurde der tadellos mit Chromsäure gereinigte und getrocknete Flüssigkeitskondensator mittels einer Pipette mit 7,5 ccm der zu messenden Flüssigkeit gefüllt und das Thermometer eingesetzt. Dann wurde die Kapazität des Meßkondensators durch langsames Einschieben des Glasplättchens so lange vergrößert, bis der gleichzeitig beobachtete Galvanometerausschlag ein Maximum erreicht hatte. Dieser maximale Ausschlag ist ein Zeichen dafür, daß der Resonanzpunkt erreicht ist. Vergrößert man die Kapazität des Meßkondensators noch weiter, so erfolgt eine Verminderung des Ausschlages. Man stellt also auf Resonanz ein, indem man den „Umkehrpunkt" der vor dem Fadenkreuz vorbeiwandernden Skala beobachtet und die Stellung des Meßkondensators beim „Umkehrpunkt" abliest. Die eben beschriebene Auffindung des Resonanzpunktes wurde bei jeder gemessenen Flüssigkeit ungefähr sechsmal ausgeführt und der Mittelwert aus den einzelnen Ablesungen genommen. Zur Kontrolle der Resultate wurde jede Lösung nacheinander in zwei gleichgebauten Flüssigkeitskondensatoren gemessen. Die Verwendung zweier Flüssigkeitskondensatoren hat noch einen anderen Vorteil. Steht nur ein Kondensator zur Verfügung, so muß man nach jeder Messung mit dem Einfüllen einer neuen Lösung geraume Zeit warten,

1) ibid. S. 288.

bis der gereinigte und getrocknete Kondensator wieder Zimmertemperatur angenommen hat. Bei der Benutzung von zwei Kondensatoren kann man ohne Pause messen, da in der Zeit, in der der eine Kondensator zur Messung gebraucht wird, der andere sich auf konstante Temperatur einstellen kann.

Es folgen nun zunächst die Messungen mit den Eichflüssigkeiten.

Tabelle 2.

	Flüssigkeitskondensator I				
Eichflüssigkeit:	E I	E II	E III	H_2O	E III *) $t = 19^0$
ε:	69,65	72,635	75,62	80,50	76,00
Kondensatorstellung k	1816	1483	1150	608	1116
	1818	1485	1153	609	1109
	1822	1476	1154	611	1107
	1819	1480	1152	612	1111
	1818	1479	1149	607	1117
	1821	1477	1152	613	1113
Mittelwert	1819	1480	1152	610	1112
Aenderung von ε pro Skalenteil		0,0089	0,0091	0,0090	0,00896

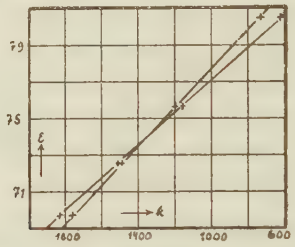
*) alle anderen Messungen stets bei 20°.

Tabelle 3.

	Flüssigkeitskondensator II			
Eichflüssigkeit:	E I	E II	E III	H_2O
ε:	69,65	72,635	75,62	80,50
Kondensatorstellung k	1762	1449	1205	716
	1761	1452	1207	714
	1757	1458	1204	719
	1758	1456	1205	718
	1760	1457	1206	719
	1757	1453	1209	715
Mittelwert	1759	1454	1206	717
Aenderung von ε pro Skalenteil		0,0098	0,012	0,010

Trägt man nun die Abhängigkeit der DK von der Kondensatorstellung in einem Koordinatensystem auf, so erhält man die Eichkurven des Meßkondensators, die sich auf die Benutzung des Flüssigkeitskondensators I bzw. II beziehen. Wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, verlaufen die Kurven ziemlich genau linear. Vor der Messung irgendeiner Lösung unbekannter DK muß die Eichkurve erst kontrolliert werden, da durch Anziehen von Schrauben u. a. kleinere oder größere Kapazitätsänderungen eintreten, die eine Verschiebung der Eichkurve zur Folge haben. Da die Eichkurven linear verlaufen, genügt es, zwei Punkte der Kurven nachzumessen. Den Wert für ε einer gemessenen Lösung kann man entweder aus der Eichkurve entnehmen oder rechnerisch ermitteln, indem man die Differenz der Kondensatorstellungen einer Eichflüssigkeit und der Lösung mit der Änderung von ε pro Skalenteil multipliziert und den so erhaltenen Wert von der DK der Eichflüssigkeit abzieht oder ihn zuzählt, entsprechend der Lage der beiden Kondensatorstellungen.

Fig. 4.



Zur Prüfung meiner Apparatur habe ich eine von Walden, Ulich und Werner[1] untersuchte KCl-Lösung und eine von Fürth[2] gemessene Glykokoll-Lösung nachgemessen. (Siehe die Tabelle 4).

Aus meinen Messungen ergibt sich für die KCl-Lösung die DK zu 79,26, während Walden usw. 79,20 gefunden haben. Für die 0,94%ige Glykokoll-Lösung finde ich $\varepsilon = 85{,}30$, während Fürth nach der Drudeschen Methode für die 1%ige Lösung $\varepsilon = 85{,}4$ erhalten hat. Die Resultate stehen also in guter Übereinstimmung miteinander.

1) P. Walden, H. Ulich und O. Werner, Z. f. phys. Ch. **116**, 261 (1925).
2) R. Fürth, Ann. d. Phys. **70**, 63 (1923).

Tabelle 4.

	Flüssigkeitskondensator I			Flüssigkeitskondensator I		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	K Cl c=0,0008	H_2O	E III	Glykokoll 0,94 %
ε:	80,50	75.62	79,26	80,50	75,62	85,30
Kondensatorstellung	630 635 631 634 636	1174 1176 1177 1179 1178	774 769 765 775 769 770 776	632 627 626 629 631	1172 1170 1166 1168 1170	99 102 97 95 98 96 100
Mittelwert	633	1177	771	629	1169	98 *)

$\Delta\varepsilon = \overbrace{0{,}00897}$ pro Skalenteil

$\Delta\varepsilon = \overbrace{0{,}00904}$ pro Skalenteil

*) Diese Kondensatorstellung liegt außerhalb der Eichkurve, deren Verlauf aber auch hier wohl als geradlinig anzunehmen ist, sodaß eine mäßige Extrapolation von ε zulässig ist.

Im folgenden sind die DK-Messungen wässeriger Lösungen verschiedener Konzentration von Methylorange, p- und o-Aminobenzoesäure, α-Amino-iso-valeriansäure, δ-Amino-n-valeriansäure und Glycylglycin in extenso wiedergegeben.

Methylorange

(p-Dimethylamido-azobenzol-p′-sulfosaures Natrium).

Es wurde ein mehrmals umkristallisiertes Präparat (Kahlbaum) verwendet. In den Tabellen ist Methylorange-Lösung mit M abgekürzt. c bedeutet die Konzentration und zwar in Mol/l.

Tabelle 5.

	Flüssigkeitskondensator I			Flüssigkeitskondensator II		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	M $c = 2.10^{-3}$	H_2O	E III	M $c = 2.10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	79,75	80,50	75,62	79,81
Kondensatorstellung	683 678 681 687 676 675	1225 1227 1226 1235 1238 1229	770 766 761 770 763 760	785 787 780 779 781 786	1280 1273 1271 1274 1270 1276	853 842 855 852 856 854
Mittelwert	680	1230	765	783	1274	852

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: $\overbrace{0{,}0887}$ $\overbrace{0{,}010}$

Tabelle 6.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	M $c = 1 \cdot 10^{-3}$	M $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	M $c = 1 \cdot 10^{-3}$	M $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	79,96	80,17	80,50	80,50	79,92	80,21
Kondensatorstellung	678	1223	739	707	778	1274	829	815
	674	1216	731	711	775	1270	826	810
	675	1226	737	717	779	1268	833	805
	670	1220	740	712	785	1273	837	811
	679	1225	733	715	784	1266	835	806
		1222		710		1264	838	807
Mittelwert	675	1222	736	712	780	1269	833	809

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0089 0,010

Tabelle 7.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	M $c = 0{,}25 \cdot 10^{-3}$	M $c = 0{,}125 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	M $c = 0{,}25 \cdot 10^{-3}$	M $c = 0{,}125 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,42	80,47	80,50	75,62	80,40	80,47
Kondensatorstellung	636	1190	649	648	753	1235	759	758
	640	1186	656	641	749	1239	761	752
	639	1188	653	642	751	1236	765	754
	643	1182	645	646	754	1240	756	751
	645	1185	649	640	747	1242	759	755
	643		648	647	746	1239	760	748
Mittelwert	641	1186	650	644	750	1238	760	753

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,00895 0,010

In Tabelle 8 sind die einzelnen ε-Werte zusammengestellt.

Tabelle 8.

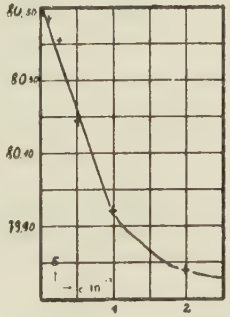
M $c \cdot 10^{-3}$	2	1	0,5	0,25	0,125
ε	79,75 79,81	79,96 79,92	80,17 80,21	80,42 80,40	80,47 80,47
Mittel	79,78	79,94	80,19	80,41	80,47

Tabelle 9.

Gew. % M	ε (Blüh)	ε (Horn)
0,0015	87,0	
0,003	89,4	
0,0041		80,47
0,0045	89,7	
0,0075	87,2	
0,0082		80,41
0,0105	87,5	
0,0150	88,0	
0,016		80,19
0,03	89,5	
0,033		79,94
0,06	89,8	
0,066		79,78
0,09	88,8	
0,15	86,4	

Tab. 9 gibt eine Gegenüberstellung der von Blüh und der von mir gefundenen ε-Werte. Fig. 5 gibt die graph. Darstellung dieser Beziehungen.

Fig. 5.
ε-c-Kurve für Methylorange.



p-Aminobenzoesäure.

Zur Verwendung gelangte ein Kahlbaum-Präparat „zur Analyse". p-Aminobenzoesäure ist in den Tabellen durch p-A abgekürzt.

Tabelle 10.

	Flüssigkeitskondensator I			Flüssigkeitskondensator II		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	p-A $c = 10.10^{-3}$	H_2O	E III	p-A $c = 10.10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	79,89	80,50	75,62	80,06
Kondensatorstellung	669	1215	747	773	1271	828
	665	1222	739	779	1268	822
	672	1217	735	777	1264	815
	676	1220	741	782	1272	820
	673	1219	736	780	1266	825
		1215	742	777		
Mittelwert	671	1218	740	778	1268	822
$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil:	0,0089			0,010		

Tabelle 11.

	Flüssigkeitskondensator I			Flüssigkeitskondensator II		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	p-A $c = 10.10^{-3}$	H_2O	E III	p-A $c = 10.10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,03	80,50	75,62	79,94
Kondensatorstellung	679	1223	735	779	1270	845
	675	1228	729	783	1268	840
	674	1222	731	784	1267	832
	676	1221	722	778	1271	834
	673	1226	728	781	1272	830
	678	1224	727			836
			730			842
Mittelwert	676	1224	729	781	1270	837

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0089 0,010

Tabelle 12.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	p-A $c = 5.10^{-3}$	p-A $c = 2{,}5.10^{-3}$	H_2O	E III	p-A $c = 5.10^{-3}$	p-A $c = 2{,}5.10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,05	80,13	80,50	75,82	80,11	80,17
Kondensatorstellung	663	1195	704	703	772	1260	815	802
	659	1198	708	695	775	1262	809	807
	655	1204	706	699	769	1259	811	799
	657	1202	715	706	767	1257	806	796
	661	1205	712	696	767	1258	807	803
			710	701			810	808
				700			805	805
Mittelwert	659	1201	709	700	770	1259	809	803

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,010

Tabelle 13.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_4O	E III	p-A $c = 1{,}25.10^{-3}$	p-A $c = 1.10^{-3}$	H_2O	E III	p-A $c = 1{,}25.10^{-3}$	p-A $c = 1.10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,19	80,20	80,50	75,62	80,21	80,22
Kondensatorstellung	655	1129	686	691	766	1259	805	799
	653	1197	680	697	771	1260	800	793
	657	1198	688	688	765	1254	794	796
	656	1195	693	685	768	1255	798	801
	654	1199	695	683	767	1257	792	794
			689	685	770		794	795
			592	689				793
Mittelwert	655	1196	689	688	768	1257	797	796

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,010

Tabelle 14.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	p-A $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$	p-A $c = 0{,}1 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	p-A $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$	p-A $c = 0{,}1 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,35	80,44	80,50	75,62	80,31	80,46
Kondensatorstellung	665	1208	674	673	771	1269	788	783
	664	1206	675	669	776	1266	792	779
	658	1201	679	665	773	1260	797	776
	659	1203	682	666	777	1263	799	780
	663	1207	684	670	775	1262	795	781
	662		681	671	778	1265	793	775
Mittelwert	662	1205	679	669	775	1264	794	779

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,010

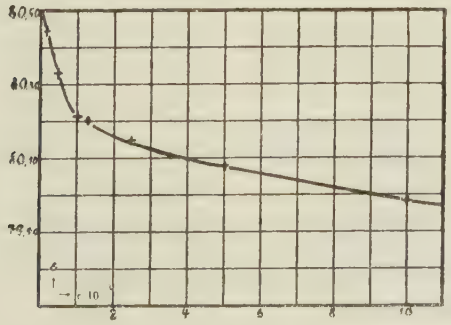
Tabelle 15 gibt eine Zusammenstellung der einzelnen ε-Werte, Fig. 6 die zugehörige graphische Darstellung.

Tabelle 15.

p-A $c \cdot 10^{-3}$	0,1	0,5	1	1,25	2,5	5	10
ε	80,44	80,35	80,20	80,19	80,13	80,05	79,89
							80,06
							80,03
	80,46	80,31	80,22	80,21	80,17	80,11	79,94
Mittelwert	80,45	80,33	80,21	80,20	80,15	80,08	79,98

Fig. 6.

ε-c-Kurve der p-Aminobenzoesäure.



In Tabelle 16 sind die von Blüh und die von mir gefundenen ε-Werte einander gegenübergestellt.

Tabelle 16.

p-A Gew. %	$\varepsilon_{Blüh}$	ε_{Horn}
0,0014		80,45
0,0027		80,33
0,014		80,21
0,017		80,20
0,023	81,7	
0,034		80,15
0,047	84,5	
0,069		80,08
0,095	87,5	
0,14		79,98
0,19	88,5	
0,28	87,5	
0,38	86,0	

o-Aminobenzoesäure.

Es wurde ein Kahlbaum-Präparat benutzt.

o-Aminobenzoesäure ist im folgenden durch o-A abgekürzt.

Tabelle 17.

	Flüssigkeitskondensator I			Flüssigkeitskondensator II		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	o-A $c = 10 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	o-A $c = 10 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	79,98	80,50	75,62	80,11
Kondensatorstellung	669	1210	725	773	1267	810
	662	1214	721	778	1266	815
	663	1209	718	781	1263	817
	667	1207	712	776	1265	820
	668	1209	717	782	1261	813
	667	1211	715	779	1268	821
			719			823
Mittelwert	666	1210	718	778	1265	817

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,010

Tabelle 18.

	Flüssigkeitskondensator I			Flüssigkeitskondensator II		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	o-A $c = 10 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	o-A $c = 10 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,05	80,50	75,62	80,14
Kondensatorstellung	673	1209	717	779	1268	819
	671	1211	715	782	1265	824
	669	1215	719	780	1266	818
	670	1212	725	777	1263	812
	668	1210	721	778	1267	814
	669	1214	724	784		810
			718			817
Mittelwert	670	1212	720	780	1266	816
$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil:	0,0090			0,010		

Tabelle 19.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	o-A $c = 5 \cdot 10^{-3}$	o-A $c = 5 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	o-A $c = 5 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,13	80,10	80,50	75,62	80,15
Kondensatorstellung	678	1221	707	712	786	1269	811
	675	1224	715	719	784	1268	817
	675	1222	721	725	782	1271	822
	673	1225	718	717	781	1270	816
	674	1222	720	726	783	1272	820
			717	719	781		824
			721	722			817
Mittelwert	675	1223	717	720	783	1270	818
$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil:	0,0089				0,010		

Tabelle 20.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	o-A $c = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$	o-A $c = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	o-A $c = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$	o-A $c = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,17	80,25	80,50	75,62	80,21	80,23
Kondensatorstellung	675	1219	709	699	782	1269	803	807
	671	1216	707	702	781	1273	808	811
	668	1220	713	697	780	1270	813	809
	673	1223	714	696	779	1272	813	806
	674	1222	708	700	780	1271	806	802
	676	1219	711	705	778		811	804
			709	707			808	809
Mittelwert	673	1220	710	701	780	1271	809	807

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0089 0,0099

Tabelle 21.

	Flüssigkeitskondensator I			Flüssigkeitskondensator II		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	o-A $c = 1 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	o-A $c = 1 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,25	80,50	75,62	80,29
Kondensatorstellung	677	1224	702	784	1277	804
	675	1227	705	787	1274	809
	676	1225	706	783	1274	805
	674	1226	703	786	1273	811
	677	1223	699	785	1276	807
			705			800
			707			805
Mittelwert	676	1225	704	785	1275	806

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0089 0,00996

Tabelle 22.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	o-A $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$	o-A $c = 0{,}1 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	o-A $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$	o-A $c = 0{,}1 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,30	80,44	80,50	75,62	80,34	80,42
Kondensatorstellung	666	1212	682	677	779	1267	799	786
	664	1214	688	672	780	1265	795	783
	663	1216	687	673	775	1266	791	787
	668	1215	691	669	776	1263	788	785
	664	1218	693	671	776	1268	796	781
			685	667			790	786
			690	675			792	787
Mittelwert	665	1215	688	672	777	1266	793	785

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,00887 0,010

Tabelle 23.

Zusammenstellung der gefundenen ε-Werte.

o-A $c \cdot 10^{-3}$	0,1	0,5	1	1,25	2,5	5	10
ε	80,44	80,30	80,25	80,25	80,17	80,13	79,98
						80,10	80,11
							80,05
	80,42	80,34	80,29	80,23	80,21	80,15	80,14
Mittelwert	80,43	80,32	80,27	80,24	80,19	80,13	80,07

Fig. 7.

ε-c-Kurve der o- Aminobenzoesäure.

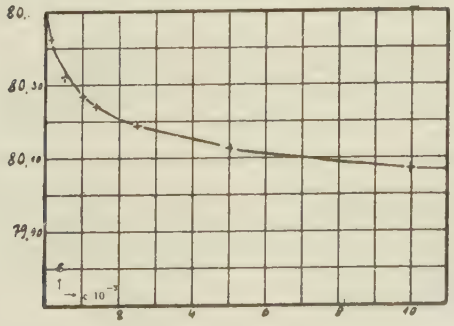


Tabelle 24.

Gegenüberstellung der von Blüh und der von mir gefundenen ε-Werte.

o-A Gew. %	ε Blüh	ε Horn
0,0014		80,43
0,0027		80,32
0,014		80,27
0,017		80,24
0,034		80,19
0,069		80,13
0,085	85,5	
0,14		80,07
0,17	87,5	
0,35	87,2	
0,51	85	
0,69	87	

α-Amino-iso-valeriansäure.

Zur Verwendung kam ein Präparat von Kahlbaum. α-A bedeutet in den Tabellen α-Amino-iso-valeriansäure.

Tabelle 25.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	E II	α-A $c = 10 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E II	α-A $c = 10 \cdot 10^{-3}$	α-A $c = 10 \cdot 10^{-4}$
ε:	80,50	75,62	72,635	80,52	80,50	72,635	80,54	80,56
Kondensatorstellung	804	1340	1667	802	918	1648	909	912
	801	1344	1669	799	915	1651	914	905
	801	1345	1672	797	915	1653	910	909
	803	1342	1670	801	913	1647	913	910
	802	1344	1671	803	914	1651	904	907
				800			911	908
				798			916	911
Mittelwert	802	1343	1670	800	915	1650	911	909

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil:

0,0090 0,00913 0,0107

Tabelle 26.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	α-A $c = 5 \cdot 10^{-3}$	α-A $c = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E II	α-A $c = 5 \cdot 10^{-3}$	α-A $c = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,49	80,48	80,50	72,635	80,53	80,50
Kondensatorstellung	812	1353	813	809	925	1659	917	926
	811	1349	807	812	924	1657	923	921
	809	1350	806	806	920	1662	920	921
	810	1348	802	804	921	1660	916	923
	808	1351	812	809	920	1661	915	919
			809	811			920	920
			813	805			922	923
Mittelwert	810	1350	809	808	922	1660	919	922

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,00904 0,010

Tabelle 27.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	α-A $c = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$	α-A $c = 1 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E II	α-A $c = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$	α-A $c = 1 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,41	80,39	80,50	72,635	80,45	80,39
Kondensatorstellung	806	1344	813	816	923	1659	929	931
	802	1347	818	819	920	1658	924	928
	807	1350	814	822	917	1661	923	927
	805	1346	817	816	919	1660	928	932
	809	1347	820	817	921	1663	923	929
			816	820			926	929
			814	817			922	933
Mittelwert	806	1347	816	818	920	1660	925	930

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,0106

Tabelle 28.

	Flüssigkeitskondensator I			Flüssigkeitskondensator II		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	α-A $c = 0{,}5 \cdot 10^{-8}$	H_2O	E II	α-A $c = 0{,}5 \cdot 10^{-8}$
ε:	80,50	75,62	80,25	80,50	72,635	80,23
Kondensatorstellung	814	1351	835	926	1667	958
	812	1355	839	927	1661	952
	808	1350	838	928	1666	946
	810	1357	844	925	1669	951
	810	1353	840	930	1667	954
			837			953
			840			956
Mittelwert	811	1353	839	927	1666	953

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,0106

Tabelle 29.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	α-A $c = 0{,}25.10^{-8}$	α-A $c = 0{,}125.10^{-8}$	H_2O	E II	α-A $c = 0{,}25.10^{-8}$	α-A $c = 0{,}125.10^{-8}$
ε:	80,50	75,62	80,32	80,44	80,50	72,635	80,34	80,46
Kondensatorstellung	806	1349	826	809	921	1659	934	927
	802	1347	827	811	923	1656	938	928
	808	1350	822	814	918	1661	938	925
	806	1344	819	813	920	1660	932	922
	803	1351	826	809	923	1656	936	921
			829	811			938	927
			825	816				926
Mittelwert	805	1348	825	812	921	1658	936	925

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,0107

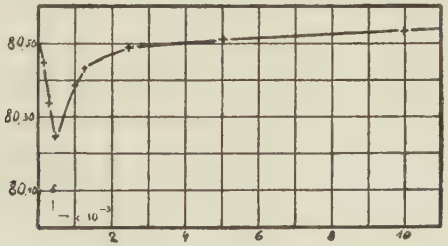
Tabelle 30.

Zusammenstellung der gemessenen ε-Werte.

α-A c . 10—³	0,125	0,25	0,5	1	1,25	2,5	5	10
ε	80,44 80,46	80,32 80,34	80,25 80,23	80,39 80,39	80,41 80,45	80,48 80,50	80,49 80,53	80,52 80,54 80,56
Mittelwert	80,45	80,33	80,24	80,39	80,43	80,49	80,51	80,54

Figur 8.

ε-c-Kurve der α-Amino-iso-valeriansäure



δ-Amino-n-valeriansäure.

Es wurde ein Kahlbaum-Präparat verwendet.

δ-A bedeutet in den Tabellen δ-Amino-n-valeriansäure.

Tabelle 31.

	Flüssigkeitskondensator I			Flüssigkeitskondensator II		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	δ-A c = 10 . 10 ³	H_2O	E III	δ-A c = 10 . 10—³
ε:	80,50	75,62	80,83	80,50	75,62	80,80
Kondensatorstellung	802 806 806 802 809	1349 1344 1341 1346 1345	773 771 765 766 766 769	919 922 926 923 920	1415 1410 1412 1417 1411 —	892 896 895 890 888 892
Mittelwert	805	1345	768	922	1413	892

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,00994

Tabelle 32.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	δ-A $c = 10 \cdot 10^{-3}$	δ-A $c = 5 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	δ-A $c = 10 \cdot 10^{-3}$	δ-A $c = 5 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,77	80,72	80,50	75,62	80,81	80,73
Kondensatorstellung	807	1354	779	785	927	1419	897	901
	811	1353	777	780	922	1416	893	903
	813	1349	780	784	925	1413	899	909
	809	1351	784	788	929	1415	899	902
	809	1352	779	788	926	1418	892	904
			782	790			890	900
Mittelwert	810	1352	780	786	926	1416	895	903

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,00996

Tabelle 33.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	δ-A $c = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$	δ-A $c = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	δ-A $c = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$	δ-A $c = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,57	80,41	80,50	75,62	80,59	80,37
Kondensatorstellung	810	1356	802	820	929	1420	917	935
	811	1353	799	827	926	1425	913	939
	811	1350	805	820	923	1418	918	943
	815	1355	808	817	928	1414	923	941
	812	1351	803	823	928	1415	921	938
			806	825		1417	916	943
Mittelwert	812	1353	804	822	927	1418	918	940

$\Delta\delta$ pro Skalenteil 0,0090: 0,00994

Tabelle 34.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	δ-A $c = 1 \cdot 10^{-3}$	δ-A $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	δ-A $c = 1 \cdot 10^{-3}$	δ-A $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,39	80,43	80,50	75,62	80,41	80,47
Kondensatorstellung	809	1353	821	811	923	1406	932	921
	806	1350	823	816	922	1409	927	917
	807	1351	820	814	917	1410	924	922
	804	1347	817	810	921	1408	930	926
	809	1349	816	819	918	1411	933	925
			818	820			928	927
Mittelwert	807	1350	819	815	920	1409	929	923

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,00899 0,00998

Tabelle 35.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	δ-A $c = 0{,}25.10^{-3}$	δ-A $c = 0{,}125.10^{-3}$	H_2O	E III	δ-A $c = 0{,}25.10^{-3}$	δ-A $c = 0{,}125.10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,49	80,48	80,50	75,62	80,47	80,50
Kondensatorstellung	800	1348	806	808	919	1408	923	914
	803	1343	801	807	916	1411	920	917
	806	1346	798	800	917	1406	920	915
	803	1348	802	802	912	1405	916	920
	798	1350	803	805	916	1406	915	916
			809	803			921	913
Mittelwert	802	1347	803	804	916	1407	919	916

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,00895 0,00994

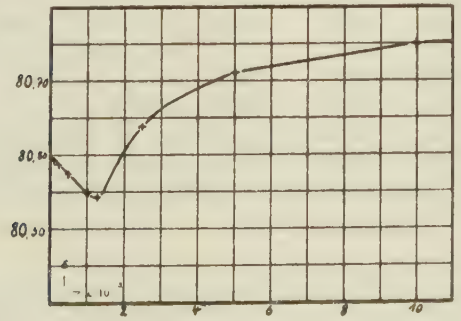
Tabelle 36.

Zusammmenstellung der gemessenen ε-Werte.

δ-A $c \cdot 10^{-3}$	0,125	0,25	0,5	1	1,25	2,5	5	10
ε	80,48	80,49	80,43	80,39	80,41	80,57	80,72	80,77 80,81
	80,50	80,47	80,47	80,41	80,37	80,59	80,73	80,83 80,80
Mittelwert	80,49	80,48	80,45	80,40	80,39	80,58	80,725	80,80

Fig. 9.

ε-c-Kurve der δ-Amino-n-valeriansäure.



Glycylglycin.

Das Präparat wurde nach der Vorschrift von E. Fischer[1] hergestellt.

Glycylglycin ist im folgenden durch Gl. abgekürzt.

Tabelle 37.

	Flüssigkeitskondensator I			Flüssigkeitskondensator II		
Flüssigkeit:	H_2O	E III	Gl. $c = 10 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	Gl. $c = 10 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,77	80,50	75,62	80,71
Kondensator-stellung	809	1352	780	924	1415	888
	811	1354	777	922	1411	901
	811	1350	784	920	1410	905
	807	1350	785	926	1413	904
	815	1356	779	923	1414	889
	813	1357	780	924	1414	906
Mittelwert	811	1353	781	923	1413	902

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,00996

Tabelle 38.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	Gl. $c = 10 \cdot 10^{-3}$	Gl. $c = 5 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	Gl. $c = 10 \cdot 10^{-3}$	Gl. $c = 5 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,72	80,65	80,50	75,62	80,76	80,63
Kondensator-stellung	821	1358	792	805	935	1421	911	915
	820	1355	796	803	933	1418	906	924
	816	1360	799	798	930	1422	908	918
	819	1363	797	804	930	1419	908	917
	818	1361	801	800	934	1420	904	922
	819	1364	798	803	936	1425	906	923
Mittel-wert	819	1360	797	802	933	1421	907	920

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,010

1) E. Fischer, B. **39**, 390 (1906); B. **38**, 605 (1905), s. a. E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abtlg. I, Teil 7, S. 831.

Tabelle 39.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	Gl. $c = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$	Gl. $c = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	Gl. $c = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$	Gl. $c = 1.25 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,50	80,41	80,50	75,62	80,54	80,45
Kondensatorstellung	816	1356	814	827	928	1419	924	938
	813	1355	818	822	930	1422	921	939
	810	1351	818	826	931	1425	926	934
	818	1358	813	830	933	1418	927	934
	818	1355	812	825	927	1418	932	929
	814	1356	816	822	931	1419	926	937
Mittelwert	815	1355	815	825	930	1420	926	935

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,00996

Tabelle 40.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	Gl. $c = 1 \cdot 10^{-3}$	Gl. $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$	H_2O	E III	Gl. $c = 1 \cdot 10^{-3}$	Gl. $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$
ε:	80,50	75,62	80,42	80,40	80,50	75,62	80,43	80,36
Kondensatorstellung	822	1366	836	838	940	1430	950	949
	824	1369	835	840	938	1427	947	947
	827	1365	829	835	938	1427	940	953
	821	1360	832	830	936	1422	944	956
	820	1364	828	832	935	1428	948	955
	826	1364	833	831	941	1426	942	951
Mittelwert	823	1365	832	834	938	1427	945	952

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,00998

Tabelle 41.

	Flüssigkeitskondensator I				Flüssigkeitskondensator II			
Flüssigkeit:	H_2O	E III	Gl. $c = 0{,}25.10^{-3}$	Gl $c=0{,}125.10^{-3}$	H_2O	E III	Gl. $c = 0{,}25.10^{-3}$	Gl. $c=0{,}125.10^{-3}$
ε :	80,50	75,62	80,32	80,47	80,50	75,62	80,38	80,45
Kondensatorstellung	832	1373	853	829	946	1434	955	956
	831	1370	850	827	944	1435	956	951
	826	1368	845	832	941	1431	960	946
	828	1373	848	832	944	1427	959	946
	825	1370	851	834	945	1434	955	950
	830	1370	846	830	949	1430	958	952
Mittelwert	829	1371	849	831	945	1432	957	950

$\Delta\varepsilon$ pro Skalenteil: 0,0090 0,010

Tabelle 42.

Zusammenstellung der gemessenen ε-Werte.

Gl. $c \cdot 10^{-3}$	0,125	0,25	0,5	1	1,25	2,5	5	10
								80,72
ε	80,47	80,32	80,40	80,42	80,41	80,50	80,65	80,76
								80,77
	80,45	80,38	80,36	80,43	80,45	80,54	80,63	80,71
Mittelwert	80,46	80,35	80,38	80,425	80,43	80,52	80,64	80,74

Fig. 10.

ε-c-Kurve des Glycylglycins.

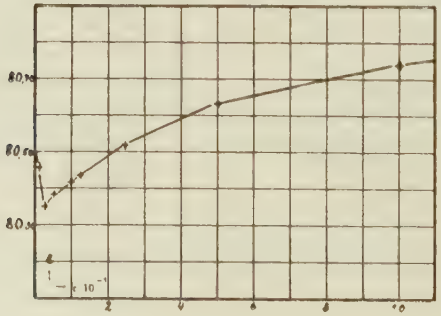


Tabelle 43.

Zusammenstellung der Hauptergebnisse.

	ε-Werte für					
$c \cdot 10^{-3}$	Methyl-orange	p-Amino-benzoe-säure	o-Amino-benzoe-säure	α-Amino-iso-valeri-ansäure	δ Amino-n-valerian-säure	Glycyl-glycin
0,1		80,45	80,43			
0,125	80,47			80,45	80,49	80,46
0,25	80,41			80,33	80,48	80,35
0,5	80,19	80,33	80,32	80,24	80,45	80,38
1	79,94	80,21	80,27	80,39	80,40	80,42
1,25		80,20	80,24	80,43	80,39	80,43
2	79,78					
2,5		80,15	80,19	80,49	80,58	80,52
5		80,08	80,13	80,51	80,72	80,64
10		79,98	80,07	80,54	80,80	80,74

IV. Besprechung der Messresultate.

Aus der ε-c-Kurve für Methylorange (Fig. 4) ist ersichtlich, daß mit steigendem c eine Abnahme von ε verbunden ist. Zunächst ist Proportionalität zwischen ε und c vorhanden. Im letzten Stück der Kurve erfolgt dann eine Verlangsamung des Abfalls von ε. Wie Tabelle 9 zeigt, stehen meine Meßergebnisse im vollständigen Gegensatz zu den von Blüh gefundenen ε-Werten, die für sämtliche untersuchten Konzentrationen beträchtlich über dem Wasserwert liegen. Dagegen steht der Charakter meiner Methylorange-Kurve in Uebereinstimmung mit dem Kurventyp, den Walden, Ulich und Werner[1] an wässerigen Salzlösungen erhalten haben. Auch sie erhalten mit steigender Salzkonzentration eine Abnahme der DK. Als allgemeine Gestalt der ε-c-Kurven haben sie gefunden, daß sie sich aus einem absteigenden und einem aufsteigenden Ast, der häufig über die DK des Lösungsmittels hinausführt, zusammensetzen. Der aufsteigende Kurventeil konnte bei wässerigen Lösungen noch nicht nachgewiesen werden, wohl aber in Medien

1) Z. f. phys. Ch. **116**, 261 (1925).

niederer DK. Die Abweichungen zwischen den von Blüh und den von mir gefundenen Werten führe ich darauf zurück, daß die von Blüh verwandte Drudesche Apparatur für Messungen nur sehr kleiner DK-Aenderungen nicht empfindlich genug ist. Aus meinen Messungen geht deutlich hervor, daß das dielektrische Verhalten von Methylorange in wässeriger Lösung seiner Salznatur entspricht. Da in der Lösung keine Zwitterionen enthalten sind, ist auch gar kein anderes Verhalten von Methylorange zu erwarten. Auf die von Blüh aus seinen Messungen gezogenen Folgerungen brauche ich nicht näher einzugehen, da sie schon von Thiel[1] widerlegt worden sind. Daß sich ein geringer Zwitterionengehalt noch garnicht in der DK auswirkt, ergab die DK-Messung einer bei 20° gesättigten Lösung von Helianthin in Leitfähigkeitswasser ($c = 12{,}37 \cdot 10^{-5}$, Zwitterionengehalt 15,7 %), die keinen Unterschied gegenüber dem Wasserwert zeigte. Eine Reihe von Versuchen habe ich noch mit Helianthin-Lösungen verschiedenen Zwitterionengehaltes ausgeführt. Diese Messungen in Lösungen bekannter $[H^+]$ hatten nur orientierenden Wert. In $\frac{n}{10}$ HCl (Stufe 1,07) ist Helianthin vollständig als Zwitterion enthalten. Infolge der hohen Leitfähigkeit dieser Lösung tritt eine starke Dämpfung auf, und der Resonanzpunkt kann nur ganz grob bestimmt werden. Die Messung der $\frac{n}{10}$ HCl ergab eine große Erniedrigung der DK gegenüber Wasser ($\varepsilon < 70$). Ein Unterschied zwischen der DK der $\frac{n}{10}$ HCl ohne und mit Helianthin konnte nicht festgestellt werden. Dasselbe Resultat wurde bei $\frac{n}{100}$ Essigsäure ohne und mit Helianthin (51% Zwitterionengehalt) erhalten. Zu demselben Ergebnis führte auch die Messung der $\frac{n}{10}$ Essigsäure ohne und mit Helianthin (75% Zwitterionengehalt).

Eine Nachprüfung der Blüh'schen Messungen an o- und p-Aminobenzoesäure führte ebenfalls zu gänzlich abweichenden Werten. Während Blüh wieder für sämtliche Konzentrationen Erhöhungen der DK über den Wasserwert findet, ergaben meine Messungen mit steigendem c eine

1) A. Thiel, Z. f. phys. Ch. **113**, 53 (1924).

Abnahme von ε. Es findet zunächst ein proportionaler Abfall von ε statt und dann eine langsamere Abnahme. Die Kurve für die o-Aminobenzoesäure verläuft etwas flacher als die der p-Aminobenzoesäure.

Ein anderes Bild zeigen die Kurven für die α-Amino-iso-valeriansäure, δ-Amino-n-valeriansäure und das Glycylglycin. Nach anfänglichem proportionalem Abfall von ε mit steigendem c erfolgt ein Anstieg der DK bis über den Wasserwert hinaus. Während die Kurve für die α-Amino-iso-valeriansäure sich nur sehr wenig über den Wasserwert erhebt, liegen die entsprechenden Werte für die beiden andern Aminosäuren etwas höher. Die Erhöhungen der DK sind nur sehr gering. Man hatte eigentlich größere Effekte erwartet. — Was kann man nun aus den vorliegenden Messungen an den Aminosäuren hinsichtlich des Dipolmomentes der Zwitterionen schließen? Um diese Frage beantworten zu können, sind einige theoretische Betrachtungen notwendig.

V. Theoretische Folgerungen.

Bekanntlich versteht man unter der DK eines Stoffes das Verhältnis der beiden Kapazitäten eines Kondensators, wenn sich zwischen den Kondensatorplatten einmal das Dielektrikum befindet, das andere Mal der Zwischenraum luftleer ist. Die verschiedenen DK der Dielektrika sind darauf zurückzuführen, daß durch das zwischen den beiden Kondensatorplatten herrschende Feld eine von Stoff zu Stoff variable dielektrische Polarisation eintritt. Man versteht hierunter die Ausbildung eines positiven und eines negativen Poles an jeder Molekel bzw. jedem Atom des Dielektrikums durch die Wirkung der Feldkräfte. Elektronen und Kernsystem rücken gegenüber ihrer normalen stabilen Anordnung etwas auseinander. Die dielektrische Polarisierbarkeit eines Stoffes ist nun eine Funktion von ε. Sie beträgt nach Clausius-Mosotti pro Masseneinheit $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{d}$. Diese Formel für die Polarisation pro Masseneinheit ist für eine

Reihe von Stoffen gültig. Bei zahlreichen Stoffen ist sie nicht erfüllt. Diese Ausnahmen von der Regel führten Debye zu der Annahme, daß die Polarisation nicht allein von der Verschiebung der Elektronen herrührt, sondern daß noch eine Orientierungspolarisation hinzukommt, die von starren, von vornherein in den Stoffen vorhandenen elektrischen Dipolen stammt. Unter dieser Annahme ist die Temperaturabhängigkeit der DK verständlich. Das Richtbestreben des elektrischen Feldes wird durch die Wärmebewegung gestört und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. Die Orientierungspolarisation ist nun außer von der Temperatur noch abhängig von der Zahl und dem Moment der Dipole. Wir erhalten also für die Polarisation einen zweigliedrigen Ausdruck, der sich zusammensetzt aus dem Anteil, der von den Verschiebungselektronen herrührt und praktisch unabhängig ist von der Temperatur, und dem Anteil, der auf die Richtung der Dipole zurückzuführen ist und von der Zahl und dem Moment der Dipole und der Temperatur abhängig ist. Für die Molekularpolarisation ergibt sich hiernach folgender Ausdruck

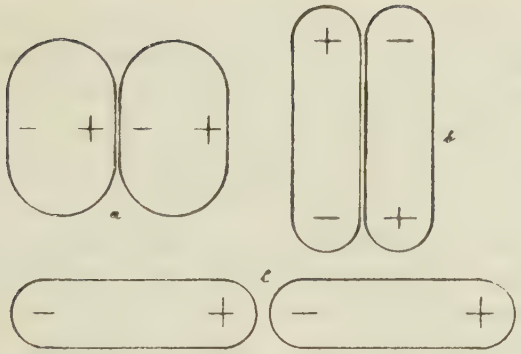
$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_L \left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right)^{1} \qquad (I)$$

(N_L = Loschmidt'sche Zahl = 0,606 . 10^{24}, γ' = Elektronenpolarisation einer Molekel, μ = elektrisches Moment, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ [Boltzmann'sche Konstante], T = abs. Temp.)

Auch diese Formel ist nicht allgemein gültig. Debye führt die Unstimmigkeiten auf Assoziationen zurück. Treten nämlich Assoziationen auf, so bilden sich durch Zusammenlagerung Komplexe, deren Moment größer oder kleiner als das der einzelnen Molekel sein kann. Ist die Molekel senkrecht zur Richtung der Polachsen gestreckt, so ist die Bildung von Kettenassoziation (Fig. 11, a) sehr wahrscheinlich. Das resultierende Moment ist größer als das der Einzelmolekel. Ist die Molekel in Richtung der Polachsen gestreckt, so wird der Assoziationstyp b dem von c bevorzugt sein. Das Dipolmoment wird also ~ 0. Der Assoziationsgrad ist nun wieder abhängig von der Temperatur und zwar sinkt er mit steigender Temperatur.

1) P. Debye, Handbuch der Radiologie, Bd. VI S. 597 (1924).

Fig. 11



Ein Zahlenbeispiel möge noch die erhebliche Assoziation von Flüssigkeiten erläutern. Die Orientierungspolarisation für Wasserdampf bei 20° beträgt ~ 71, für Wasser (flüssig) 8,05. Die Anzahl der Dipole hat sich also durch die Kondensation auf $\sim 1/9$ vermindert, was nur durch Assoziation erklärlich ist.

Die Molekularpolarisation P haben wir oben zerlegt in den Anteil, der von den Verschiebungselektronen (P_E) und in den, der von dem Richteffekt der Dipole (P_O) herrührt. L. Ebert[1] hat nun gezeigt, daß man auch noch den Anteil, der auf die Verschiebung schwerer, als Ganzes geladener Komplexe, seien dies nun Kerne, Jonen oder Radikale, zu berücksichtigen hat. Dieser Anteil möge P_A heißen. Für die Molekularpolarisation P erhalten wir dann folgenden Ausdruck $P = P_E + P_A + P_O$. Daß die Einführung von P_A berechtigt ist, erläutern am besten einige Beispiele. Die Molekularpolarisation von Eis beträgt 9,5, der Anteil $P_E = 3{,}7$. Die Orientierungspolarisation von Eis können wir praktisch gleich 0 setzen, da die Dipole hier festgelegt sind. Die Differenz $P - P_E = P_A = 5{,}8$ haben wir also den schweren Verschiebungsanteilen zuzuschreiben. Für Rohrzucker mit den Werten für $P_{fest} = 93{,}8$ und $P_E = 69$ ergibt sich ein noch größerer Wert von P_A, nämlich 24,8.

Was kann man nun über die Polarisation in Mischungen aussagen? Welche Schlüsse kann man aus den DK-Messungen der Zwitterionen enthaltenden Aminosäurelösungen hinsichtlich des Dipolmomentes der Zwitterionen ziehen? So

1) L. Ebert, Z. f. phys. Ch. 113, 1 (1924).

einfach, wie Blüh die Sachlage ansieht, daß ein Gehalt an Zwitterionen die DK des Lösungsmittels erhöhen müßte, liegen die Verhältnisse nicht. Ein erfolgreicher Ansatz zur Deutung der dielektrischen Polarisation wässeriger Lösungen liegt von L. Ebert[1] vor. Kennt man die DK einer Lösung, so kann man die „spezifische Polarisation" $P_L = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$, die sich also auf 1 cm³ bezieht, berechnen. Diese „spezifische Polarisation" der Lösung setzt sich nun folgendermaßen aus der Molekularpolarisation des gelösten Stoffes und der „spez. Pol." des Wassers zusammen. Sind n_A Mole des gelösten Stoffes A in 1 cm³ enthalten, so beträgt der Anteil von A an P_L, der „spez. Pol." der Lösung, $n_A \cdot P$ oder – unter Einsetzung der verschiedenen Anteile von P – $n_A (P_E + P_A + P_O)$. Für die in 1 cm³ der Lösung vorhandenen w cm³ Wasser in reinem Zustande ist die „spez. Pol." $w \cdot P^0 = w(P^0_E + P^0_A + P^0_O)$. Der Ausdruck für P_L lautet also

$$P_L = n_A(P_E + P_A + P_O) + w(P^0_E + P^0_A + P^0_O). \qquad (II)$$

Die einzelnen Anteile für das Lösungswasser P^0_E, P^0_A und P^0_O werden nun durch die Auflösung eines Fremdstoffes eine Aenderung erfahren gegenüber den Anteilen, die sich auf Wasser ohne einen darin gelösten Stoff beziehen: es gelten nunmehr die Werte P'_E, P'_A P'_O. In erster Annäherung kann man die Annahme[2] machen, daß die Aenderungen von P^0_E und P^0_A klein sind im Verhältnis zu der von P^0_O. P^0_O wird eine Verminderung erfahren, da Dipole des Wassers durch die Jonenkraftfelder gerichtet werden und dadurch dem Richteffekt des äußeren Feldes entgehen. Vernachlässigt man also die Aenderungen von P^0_E und P^0_A, so kann man die Beziehung aufstellen $(P^0_E + P^0_A + P^0_O) - (P'_E + P'_A + P'_O) = P^0_O - P'_O = \Delta P_O$. Für P_L erhält man dann

$$P_L = n_A(P_E + P_A + P_O) + w(P^0_E + P^0_A + P^0_O) - w\,\Delta P_O \qquad (III)$$

oder nach P_O aufgelöst

$$P_O = \frac{\frac{P_L}{w} - (P^0_E + P^0_A + P^0_O) - \frac{n_A}{w}(P_E + P_A) + \Delta P_O}{\frac{n_A}{w}} \qquad (IV)$$

1) L. Ebert, Z. f. phys. Ch. **122**, 28 (1926).
2) ibid. S. 30.

Setzt man in dieser Gleichung $\Delta P_O = 0$, so kann man einen Mindestwert für P_O errechnen. P_L erhält man aus dem ε-Wert der Lösung ($P_L = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$, $(P_{0E} + P_{0A} + P_{0O}) = P_{H_2O}$ ist ebenfalls aus ε berechenbar ($P_{H_2O} = \frac{80{,}50-1}{80{,}50+2} = 0{,}96365$), P_E läßt sich aus der Molekularrefraktion bestimmen und P_A aus Refraktionsmessungen im langwelligen Ultrarot oder schätzungsweise aus der Beziehung $P_{fest} - P_{E\ flüssig} \cong P_{A\ fest}$.

Sehr lehrreich sind nun einige Berechnungen von P_O, die Ebert durchgeführt hat. Rohrzuckerlösungen ergeben Erniedrigungen der DK mit steigendem c. Berechnet man nun z. B. für die 10%ige Lösung[1] nach Formel (IV) P_O, so erhält man einen Mindestwert von 110, also einen ziemlich beträchtlichen Wert, der aber für die komplizierte Rohrzuckermolekel durchaus verständlich ist. Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich, daß man aus der Erniedrigung der DK des Wassers durch einen gelösten Stoff nicht auf eine geringe Orientierungspolarisation und damit ein kleines Dipolmoment schließen kann. Umgekehrt kann man aus der Erhöhung der DK des Wassers bei Zusatz eines Stoffes nicht ohne weiteres etwas über das Dipolmoment des Stoffes aussagen. Harnstofflösungen ergeben z. B. starke Erhöhungen der DK. Errechnet man nun z. B. für die 3,84%ige Lösung[2] mit einer DK von 83,1 nach obiger Formel P_O, so resultiert ein Mindestwert von 26, also nur ein kleiner Wert. Ein weiteres von Ebert[3] durchgerechnetes Beispiel ist die Sulfanilsäure, für die Blüh[4] auch Erhöhungen der DK gefunden hat. Für die 0,11%ige Lösung mit der DK 89,9 bei 20° kommt Ebert zu einem Wert von 2500 für P_O. Unter Berücksichtigung der partiellen Hydrolyse des Zwitterions kommt — unter Vernachlässigung der Jonen mit einer Ladung — für P_O ein noch etwas höherer Betrag ($\sim$ 3400) heraus.

---

1) L. Kockel, Ann. d. Phys. **77**, 417 (1925).
2) R. Fürth, Ann. d. Phys. **70**, 69 (1923).
3) L. Ebert, Z. f. phys. Ch. **122**, 37 (1926).
4) loc. cit.

Aus P_O kann man das Dipolmoment μ auf Grund der oben angegebenen Beziehung $P_O = \frac{4}{3}\pi N_L \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$ berechnen. $P_O = 3400$ entspricht ein Moment von $\sim 11 . 10^{-18}$, eine Größenordnung, die man erwartet hatte. Leider ist nun Ebert ein Rechenfehler untergelaufen, auf den das günstige Resultat zurückzuführen ist. Die „spez. Pol." P_L beträgt nämlich für die 0,11%ige Sulfanilsäurelösung mit der DK 89,9 0,96734 und nicht 0,9785, wie Ebert berechnet hat. Für P_O ergibt sich dann ein Wert von 430. Berücksichtigt man nur den Zwitterionengehalt, so beträgt $P_O \sim 660$, was einem Dipolmoment von $5{,}6 . 10^{-18}$ entspricht. Das so erhaltene Moment ist immer noch größer, als man es sonst im allgemeinen findet. Da ich bei meinen Messungen an den Amidobenzoesäuren und an Methylorange von den der Blüh'schen Messungen so abweichende Resultate erhalten habe, zweifle ich auch an der Richtigkeit der DK-Werte für die Sulfanilsäure. Wenn diese DK-Werte zu hoch sind, so macht sich das sehr stark bemerkbar für den Wert P_O und damit das Dipolmoment. Die Messungen an Sulfanilsäure konnte ich leider nicht kontrollieren, da schon die verdünnten Lösungen so außerordentlich gut leiten, daß eine genaue DK-Bestimmung nicht möglich ist.[1]

Berechnet man nun aus den von mir gewonnenen Meßresultaten die Orientierungspolarisation P_O, so ergeben sich für sämtliche Aminosäuren Werte, die < 1 sind. Daraus darf man nun aber nicht schließen, daß die Zwitterionen so gut wie gar kein Dipolmoment besitzen; denn die Formel (IV) stellt ja nur eine Näherungsformel dar, die nur einen Mindestwert liefert. Die in der Lösung erfolgenden Assoziationen berücksichtigt sie zudem nicht. Dazu sind die Verhältnisse auch viel zu verwickelt. Die Zwitterionen werden sich jedenfalls zusammenlagern können. Die Komplexe können das

1) Inzwischen ist eine Arbeit von P. Walden und O. Werner erschienen (Z. f. phys. Ch. **129**, 405 [1927]), die einige Messungen an Sulfanilsäure enthält. Im Gegensatz zu den Messungen von Blüh sind auch hier statt Erhöhungen durchweg Erniedrigungen der DK festgestellt worden. Auf Grund dieser Ergebnisse ist nun auch die von Ebert durchgeführte und von mir korrigierte Berechnung des Dipolmomentes der Sulfanilsäure auf Grund der Blüh'schen Messungen überholt.

Moment 0 haben oder ein größeres Moment als das einzelne Zwitterion. Ferner können die Zwitterionen von den Dipolen des Wassers eingehüllt sein und nach außen unwirksam geworden sein. Gleichzeitig wird auch noch $P_{0}{}_{0}$ des Wassers geändert. In welchem Maße das geschieht, kann man aber nicht sagen.

Die ε-c-Kurven der Aminosäuren kann man deshalb nur ganz allgemein erklären. Der absteigende Ast, die Abnahme von ε mit steigendem c, läßt sich auf die Verminderung von $P_{0}{}_{0}$ des Wassers zurückführen. Bei größeren Konzentrationen können sich dann durch Assoziation Komplexe bilden, die einen Beitrag P_0 liefern. Die DK steigt deshalb an. Bei den Aminobenzoesäuren erhält man nur einen absteigenden Kurventeil zum Unterschied von den Aminosäuren der Fettreihe. Dies läßt sich zwanglos darauf zurückführen, daß in den Lösungen der Aminobenzoesäuren nur verhältnismäßig wenig Zwitterionen vorhanden sind, während die übrigen Aminosäuren vorherrschend Zwitterionen enthalten, und deshalb die Möglichkeit zur Bildung von Komplexen mit einem Anteil P_0 leichter gegeben ist.

Aus dem dielektrischen Verhalten der Aminosäuren geht hervor, daß es noch nicht möglich ist, irgend etwas Bestimmtes über das Dipolmoment der Zwitterionen auszusagen. Wahrscheinlich ist aber das Dipolmoment kleiner, als man es erwartet hatte. Um für μ eine Größenordnung von $\sim 12 \cdot 10^{-18}$ zu erhalten, hätte man für die aliphatischen Aminosäuren bei den Konzentrationen $c = 1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $1 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1 \cdot 10^{-2}$ eine DK von ~ 81 bzw. ~ 89 bzw. ~ 500 feststellen müssen. Solche nach einer Ueberschlagsrechnung berechneten DK-Werte habe ich bei den betr. Konzentrationen nicht gefunden. Meine Resultate lassen infolge der Mannigfaltigkeit der Assoziationen noch keine genaue Auswertung zu.

VI. Zusammenfassung.

1. Mittels ungedämpfter elektrischer Wellen ($\lambda = 5$ m), die von einem Röhrensender erzeugt wurden, wurde eine Resonanzmethode ausgearbeitet, welche die DK von Flüssigkeiten mit einer spezifischen Leitfähigkeit bis zu $\varkappa = 10^{-4}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ mit einer Genauigkeit von 1 bis 2‰ gestattet.
2. Die angegebene Leitfähigkeitsgrenze ist bedingt durch das Auftreten starker Dämpfung, die eine Verflachung der Resonanzkurve und demzufolge eine Verringerung der Meßgenauigkeit verursacht.
3. Es wurde bei Methylorange, Helianthin und verschiedenen aromatischen und aliphatischen Aminokarbonsäuren die Abhängigkeit der DK wässeriger Lösungen von der Konzentration gemessen.
4. Die Ergebnisse der Untersuchung von Methylorange und Helianthin beweisen die Unhaltbarkeit der Ansichten von Blüh.
5. Die aromatischen Aminosäuren geben nur Erniedrigungen der DK, dagegen besteht bei den aliphatischen Aminosäuren die ε-c-Kurve aus einem absteigenden Anfangsteil und anschließendem Anstieg über den Wasserwert.
6. Es wurde eine theoretische Deutung der Ergebnisse versucht; Solvatbildung und Assoziation erschweren vorläufig einen sicheren Einblick in Eigenschaften und Verhalten der Zwitterionen.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden vom Sommer-Semester 1924 bis Mitte Sommer-Semester 1927 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Herrn Prof. Dr. A. Thiel, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine stets bereite Unterstützung und Hilfsbereitschaft, die er mir in jeder Hinsicht erwies, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Für wertvolle Ratschläge danke ich den Herren Dr. E. Baars und Dr. L. Bergmann.

Lebenslauf.

Am 2. Juni 1901 wurde ich, Erwin Horn, als Sohn des Rektors August Horn und seiner Ehefrau Marie, geb. Meyer, in Harburg (Elbe) geboren. Ich bin evangelischen Bekenntnisses und besitze die preußische Staatsangehörigkeit. Von Ostern 1907 bis Ostern 1910 besuchte ich die Mittelschule meiner Heimatstadt. Dann trat ich in die Sexta des Realgymnasiums ein, welches ich Ostern 1920 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im S.-S. 1920 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Hamburg. Das W.-S. 1920/21 verbrachte ich in Greifswald. Vom S.-S. 1921 ab studierte ich in Marburg. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 20. Juli 1922, das zweite Verbandsexamen am 3. August 1923 und das Ergänzungsexamen in physikalischer Chemie am 26. Januar 1924. Seit dem S.-S. 1924 arbeitete ich im Physikalisch-chemischen Institut an meiner Doktorarbeit, die ich Mitte S.-S. 1927 abschloß.

Meine akademischen Lehrer waren

in Hamburg: Koch, Nielsen, Rabe,

in Greifswald: Meisenheimer, Seeliger, Sieverts,

in Marburg: v. Auwers, Claussen, Krollpfeiffer, Nordhausen, Reißert, Schaefer, Senftleben, Strecker, Stuchtey, Take †, Thiel.

Ihnen allen bin ich für meine Ausbildung zu großem Dank verpflichtet.